

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Hyeong-Gon NOH et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: September 3, 2003

Examiner:

For: A NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND A LITHIUM SECONDARY BATTERY
COMPRISING THE SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:


Korean Patent Application No(s). 2003-18226

Filed: March 24, 2003

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By: 
Michael D. Stein
Registration No. 37,240

Date: September 3, 2003

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0018226
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 03월 24일
Date of Application MAR 24, 2003

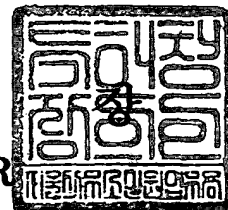
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 07 월 10 일

특 허 청

COMMISSIONER





1020030018226

출력 일자: 2003/7/10

【서지사항】

| | |
|-------------------|---|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【제출일자】 | 2003.03.24 |
| 【발명의 명칭】 | 비수성 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지 |
| 【발명의 영문명칭】 | A NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND A LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 삼성에스디아이 주식회사 |
| 【출원인코드】 | 1-1998-001805-8 |
| 【대리인】 | |
| 【명칭】 | 유미특허법인 |
| 【대리인코드】 | 9-2001-100003-6 |
| 【지정된변리사】 | 오원석 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2001-041982-6 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 노형곤 |
| 【성명의 영문표기】 | NOH, HYEONG GON |
| 【주민등록번호】 | 660627-1000617 |
| 【우편번호】 | 442-470 |
| 【주소】 | 경기도 수원시 팔달구 영통동 롯데아파트 944동 615호 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 정철수 |
| 【성명의 영문표기】 | JUNG, CHEOL SOO |
| 【주민등록번호】 | 660725-1388219 |
| 【우편번호】 | 447-010 |
| 【주소】 | 경기도 오산시 오산동 920-2 운암주공아파트 210동 1404호 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 송의환 |
| 【성명의 영문표기】 | SONG, EUI HWAN |
| 【주민등록번호】 | 631210-1683421 |



1020030018226

출력 일자: 2003/7/10

| | |
|----------|---|
| 【우편번호】 | 441-400 |
| 【주소】 | 경기도 수원시 권선구 곡반정동 580번지 삼성래미안아파트 101동 101 호 |
| 【국적】 | KR |
| 【심사청구】 | 청구 |
| 【취지】 | 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정 에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인) |
| 【수수료】 | |
| 【기본출원료】 | 20 면 29,000 원 |
| 【가산출원료】 | 24 면 24,000 원 |
| 【우선권주장료】 | 0 건 0 원 |
| 【심사청구료】 | 42 항 1,453,000 원 |
| 【합계】 | 1,506,000 원 |
| 【첨부서류】 | 1. 요약서·명세서(도면)_1통 |

【요약서】**【요약】**

본 발명의 리튬 이차 전지용 전해질은 리튬염; 고비점 유기 용매; 및 할로젠, 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 가지는 카보네이트 첨가제를 포함한다. 상기 전해질은 리튬 전지의 방전특성이나 저온특성 및 수명 특성 등을 향상시킨다.

【대표도】

도 5

【색인어】

리튬이차전지, 전지의두께변화, 할로젠, 시아노기, 니트로기

【명세서】**【발명의 명칭】**

비수성 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지{A NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND A LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 각형 리튬 이차 전지의 단면도.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1 및 2의 리튬 이차 전지의 방전특성을 보인 도면.

도 3은 실시예 2 및 비교예 1 및 2의 리튬 이차 전지의 수명특성을 보인 도면.

도 4는 실시예 2 및 비교예 5의 리튬 이차 전지의 C-rate에 따른 방전특성을 보인 도면.

도 5는 실시예 6, 8 및 비교예 1, 3의 리튬 이차 전지의 수명특성을 보인 도면.

도 6은 실시예 10~13 및 비교예 8~11의 리튬 이차 전지의 저온 방전 특성을 보인 도면.

도 7a 및 7b는 각각 실시예 10~13 및 비교예 8~11의 리튬 이차 전지에 대하여 C-rate에 따른 용량특성을 보인 도면.

도 8은 실시예 13 및 비교예 9 및 12의 리튬 이차 전지의 수명특성을 보인 도면.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】****<9> 발명의 분야**

<10> 본 발명은 비수성 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전지의 성능을 우수하게 유지하면서도 전지 내부의 가스발생으로 인한 전지의 두께가 팽창되는 스웰링 현상을 억제할 수 있는 비수성 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

<11> 종래 기술

<12> 최근 첨단 전자산업의 발달로 전자장비의 소량화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 금속 산화물이 사용되고 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, (결정질 또는 비정질) 탄소 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다.

<13> 리튬 이차 전지의 평균 방전 전압은 3.6~3.7 V 정도로 다른 알칼리 전지, Ni-MH 전지, Ni-Cd 전지 등에 비하여 높은 전력을 얻을 수 있다. 그러나 이런 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충방전 전압영역인 0~4.2 V에서 전기화학적으로 안정한 전해액 조성물이 요구된다. 이러한 이유로 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 비수성 카보네이트계 용매의 혼합물을 전해액으로 사용하고 있다. 그러나 이러한 조성을 가지는 전해액은 Ni-MH 전지 또는 Ni-Cd 전지에 사용되는 수계(aqueous) 전해액에 비하여 이온전도도가 현저히 낮아 고율 충방전시 전지 특성이 저하되는 문제점이 있다.

<14> 리튬 이차 전지의 초기 충전시 양극인 리튬 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극인 탄소 전극으로 이동하여 탄소에 인터칼레이션된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , LiO , LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름이라고 한다. 충전 초기에 형성된 SEI 피막은 충방전중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. 이 이온 터널은 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해액의 유기용매들이 탄소 음극에 함께 코인터칼레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다. 따라서 일단 SEI 피막이 형성되고 나면, 리튬 이온은 다시 탄소 음극이나 다른 물질과 부반응을 하지 않게 되어 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지된다. 즉, 음극의 탄소는 충전 초기에 전해액과 반응하여 음극 표면에 SEI 피막과 같은 패시베이션 층(passivation layer)을 형성하여 전해액이 더 이상 분해되지 않고 안정적인 충방전을 유지할 수 있도록 한다(*J. Power Sources*, 51(1994), 79-104). 이러한 이유로 리튬 이차 전지는 초기의 충전 반응 이후 더 이상의 비가역적인 패시베이션 층의 형성 반응을 나타내지 않고 안정적인 사이클 라이프를 유지할 수 있다.

<15> 그러나 SEI 피막 형성 반응중 카보네이트계 유기용매의 분해로 인하여 전지 내부에 가스가 발생하는 문제점이 있다(*J. Power Sources*, 72(1998), 66-70). 이러한 가스로는 비수성 유기용매와 음극 활물질의 종류에 따라 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 등이 될 수 있다. 전지 내부에 생성된 가스는 충전시 전지의 두께의 팽창을 가져온다.

- <16> 또한 충전 후 고온 저장시 시간이 경과함에 따라 증가된 전기화학적 에너지와 열에 의하여 패시베이션 층이 서서히 붕괴되어 노출된 음극 표면과 주위의 전해액이 반응하는 부반응이 지속적으로 일어나게 된다. 이때 계속적으로 가스가 발생하여 전지 내부의 압력이 상승하게 된다. 이러한 내압의 증가는 각형 전지와 파우치 전지가 특정 방향으로 부풀어오르는 등 전지의 특정면의 중심부가 변형되는 스웰링(swelling) 현상을 유발한다. 이로 인하여 전지의 전극군내 극판간 밀착성에서 국부적인 차이점이 발생하여 전지의 성능과 안전성이 저하되고 리튬 이차 전지의 세트 장착 자체를 어렵게 하는 문제점이 있다.
- <17> 액체 전해액을 이용한 리튬 이차 전지는 전해액을 구성하는 유기용매로서 저온성을 강화시키기 위해 비점이 낮은 유기용매를 사용하고 있는데, 이 경우 저비점 유기용매에 의하여 고온의 방치 조건에서 각형 전지나 파우치가 부푸는 스웰링 현상이 발생한다. 이로 인하여 고온에서의 전지의 신뢰성 및 안전성이 저하되는 문제점이 있다.
- <18> 따라서 고온 스웰링 문제를 개선할 수 있는 고비점 전해액에 대한 개발이 시급히 요청되고 있다. 이러한 고비점 전해액으로는 감마부티로락톤 등의 에스테르계 용매를 포함하는 전해액이 사용되고 있으나 이들 에스테르계 용매들을 30 내지 70% 정도로 포함하게 되면 수명 특성이 급격히 저하되어 전지에 적용할 수 없는 문제점이 있다. 고비점 전해액으로 감마부티로락톤/에틸렌 카보네이트(7/3)의 혼합액을 사용하고 음극 활물질로 보론 코팅된 메조카본 섬유(MCF)를 사용하여 고온 스웰링과 수명특성을 개선하는 방법이 제안되었다(*Journal of Electrochemical Society*, 149(1) A(9)~A12(2002)). 그러나 보론이 코팅되지 않은 일반적인 탄소재 물질을 음극 활물질로 사용하는 경우에는 전지의 수명특성이 저하되는 문제점이 그대로 남아 있다.

<19> 고비점 전해액의 수명저하 문제를 해결하기 위하여 비닐렌 카보네이트 첨가제를 포함하는 전해질이 개발되었다(미국특허 제5,352,458호 및 제5,626,981호). 그러나 수명 개선에 있어서 만족할만한 결과를 얻지 못하였다.

<20> 또한 미국특허 제5,529,859호에는 프로필렌 카보네이트에 할로젠화 유기 용매인 클로로에틸렌 카보네이트를 첨가하여 전지 성능과 용량을 개선하는 방법이 기재되어 있고 미국특허 제5,571,635호에는 프로필렌 카보네이트와 에틸렌 카보네이트에 할로젠화 유기 용매인 클로로에틸렌 카보네이트를 혼합하여 전지성능과 용량을 개선하는 방법이 기재되어 있다. 그러나 프로필렌 카보네이트는 점성(Viscosity)이 크고 흑연과 같은 결정성 음극활물질과 함께 사용할 경우에는 충전시 음극의 탄소층 사이로 삽입되면서 분해되어 프로필렌 가스와 리튬 카보네이트를 형성하여, 전지용량을 감소시키고, 비가역 용량을 증가시키는 문제점이 있다. 상기 미국특허는 프로필렌 카보네이트와 클로로에틸렌 카보네이트를 1:1의 부피비로 혼합하여 사용하나 이경우 전해액의 함침성(wettability)이 낮아 바람직하지 않다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<21> 본 발명의 목적은 전지 두께 변화를 유발하는 전지 내부의 가스의 발생을 억제할 수 있는 화합물 첨가제를 함유하는 리튬 이차 전지용 비수성 전해질을 제공하기 위한 것이다.

<22> 본 발명의 다른 목적은 가스발생으로 인한 스웰링이 거의 발생하지 않고, 전지의 방전 특성과 저온 특성 등이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <23> 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬염; 고비점 유기 용매; 및 할로젠, 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 가지는 카보네이트 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.
- <24> 본 발명은 또한 상기 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- <25> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- <26> 일반적인 비수계 리튬 이차 전지(1)의 구조는 도 1에 도시된 바와 같다. 상기 전지는 리튬이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질을 양극(2) 및 음극(4)으로 사용하고 양극(2)과 음극(4) 사이에 세퍼레이터(6)를 삽입하여 이를 권취하여 전극조립체(8)를 형성한 다음 케이스(10)에 넣어 제조된다. 상기 전지의 상부는 캡 플레이트(12)와 가스켓(14)으로 밀봉한다. 상기 캡 플레이트(12)에는 전지의 과압 형성을 방지하는 안전밸브(safety vent; 16)가 설치될 수 있다. 상기 양극(2) 및 음극(4)에 각각 양극 탭(18)과 음극 탭(20)을 설치하고 절연체(22, 24)는 전지의 내부 단락을 방지하기 위하여 삽입된다. 전지를 밀봉하기 전에 전해질(26)을 주입한다. 주입된 전해질(26)은 세퍼레이터(6)에 함침된다.
- <27> 본 발명에서는 통상적인 리튬이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질 또는 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질을 양극 활물질로 사용하고 탄소재 물질을 음극 활물질로 사용하면서도 고비점 유기 용매에 특정 화합물을 첨가함으로써 리튬 이차 전지의 스웰링 특성, 수명특성, 저온특성을 개선시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.

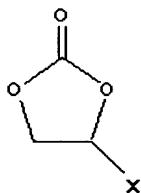
- <28> 상기 고비점 유기용매는 고온에서 전지의 스웰링 특성을 개선할 수 있으나 유기용매의 총량에 대하여 30 부피% 이상 사용하게 되면 전지의 용량과 수명이 급격히 저하되는 문제점이 있어 사용되지 못하고 있었다.
- <29> 또한 현재 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬-코발트계 산화물, 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물 등이 있는데, 이중 리튬-니켈계 또는 리튬-니켈-망간계 산화물은 가격이 저렴하며, 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 스웰링 특성이 좋지 못한 단점이 있어 사용이 제한되고 있다. 그러나 본 발명의 전해질을 사용하면 양극 활물질로 리튬-니켈계 또는 리튬-니켈-망간계 산화물을 양극 활물질로 사용하거나, 통상의 탄소재 물질을 음극 활물질로 사용하여도 전지 특성 저하의 문제점을 발생시키지 않는다.
- <30> 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 주로 사용되고 있는 흑연은 리튬이 인터칼레이션 되는 동안 일정한 전위를 유지하므로 전지의 전압 평탄성이 우수하나, 이론 용량이 372 mAh/g을 넘지 못하고 실제 용량이 300mAh/g을 넘지 못하는 단점이 있다. 또한 천연 흑연은 방전 용량은 크지만 인조 흑연인 메조페이스카본 마이크로비드(mesocarbon microbeads, MCMB)나 메조페이스 섬유(mesocarbon fiber: MCF)에 비해 비가역 용량이 매우 크고 형상이 판상이라 고밀도의 극판 제조시 방전 특성이 매우 악화되는 경향이 있다. 그러나 본 발명의 전해질을 사용하면, 음극 활물질로 흑연, 특히 천연 흑연을 사용하더라도 우수한 방전 특성을 얻을 수 있다.
- <31> 본 발명의 전해질은 고비점 유기 용매; 리튬염; 및 할로젠, 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 가지는 카보네이트 첨가제로 이루어진다.

<32> 본 발명에서와 같이 리튬염을 함유하는 고비점 유기용매에 할로젠, 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 가지는 카보네이트 첨가제를 첨가하면 전지내부의 가스 발생으로 인한 스웰링을 억제할 수 있으며, 고비점 용매의 사용으로 인한 용량과 수명 특성이 저하되는 문제점을 해결할 수 있다. 또한 본 발명의 전해질을 사용하면 통상의 활물질을 사용하면서도 고온 스웰링 특성과 용량, 수명, 저온 특성 등 전기화학적 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

<33> 상기 카보네이트 첨가제는 할로젠, 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군에서 선택되는 전기 음성도가 큰 전자흡인기(electron withdrawing group)를 가진다. 상기 카보네이트 첨가제는 환형 카보네이트인 것이 바람직하다. 이러한 환형 카보네이트중에서 하기 화학식 1로 나타내어지는 에틸렌 카보네이트 유도체가 바람직하게 사용될 수 있다.

<34> [화학식 1]

<35>



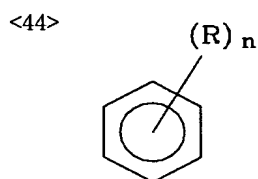
<36> 상기 식에서 X는 할로젠, 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군에서 선택된다.

<37> 상기 카보네이트 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~10 중량%, 바람직하게는 0.01~5 중량%의 양으로 첨가된다. 상기 카보네이트 첨가제의 사용량이 0.01 중량% 미

만일 경우에는 전지 내부에서의 가스 발생 억제 효과를 기대하기 어렵고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 고온 수명이 안좋고, 고온에서 부푸는 문제가 발생한다.

- <38> 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 혼합시켜 사용가능하다.
- <39> 리튬염의 농도는 0.6 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 0.7 내지 1.6M 범위 내에서 사용하는 것이 더 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.6M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.
- <40> 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- <41> 상기 고비점 유기 용매는 비점이 100℃ 이상, 바람직하게는 150℃ 이상, 보다 바람직하게는 200℃ 이상인 용매를 의미한다. 이들의 바람직한 예로는 감마-부티로락톤, 에틸렌 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 산 무수물, N-메틸 피롤리돈, N-메틸아세트아미드, N-메틸 포름아미드, 아세토니트릴, 디메틸 포름아미드, 설포란, 디메틸 설펍사이드, 디메틸 설파이트 등이 있다.
- <42> 본 발명에서 상기 고비점 유기 용매에 저비점 카보네이트계 유기 용매 또는 하기 화학식 2의 방향족 탄화수소계 유기 용매를 더 첨가하여 사용할 수도 있다.

<43> [화학식 2]



<45> 상기 식에서 R은 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 n은 0 내지 6, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이다.

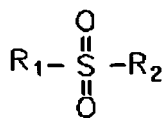
<46> 고비점 유기 용매와 저비점 카보네이트계 유기 용매 또는 방향족 탄화수소계 유기 용매를 함께 사용하는 경우에 고비점 유기 용매는 전체 유기용매에 대하여 30 내지 95 부피%로 사용하는 것이 바람직하다.

<47> 상기 저비점 카보네이트계 유기 용매의 구체적인 예로는 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

<48> 본 발명에서는 상기 카보네이트 첨가제와 함께 스웰링을 억제할 수 있는 첨가제를 사용하여 전지의 스웰링 특성을 향상시킬 수 있다. 상기 스웰링을 억제할 수 있는 첨가제로는 유기 설폰계 화합물 또는 아니솔계 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 유기 설폰계 화합물은 하기 화학식 3으로 나타내어진다:

<49> [화학식 3]

<50>



<51> 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 사이클로 알킬기이고, 바람직하게는 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 의 알킬기, $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 의 알케닐기, $\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$ 의 아릴기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_6$ 의 사이클로 알킬기이고, R_1 및 R_2 가 함께 고리를 형성할 수도 있다. 상기 R_1 및 R_2 는 할로젠으로 치환된 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 사이클로 알킬기가 바람직하며, R_1 및 R_2 는 어느 하나가 비닐기와 같은 알케닐기인 것이 바람직하다.

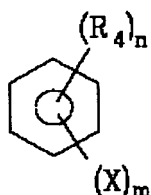
<52> 상기 유기 설펜계 화합물의 구체적인 예로는 비닐 설펜, 메틸비닐 설펜, 에틸비닐 설펜, 페닐 비닐설펜, 클로로페닐비닐설펜, 플루오로페닐비닐설펜, 테트라메틸렌 설펜, 부타디엔 설펜 등이 있다.

<53> 상기 유기 설펜계 화합물은 초기 충방전시 음극에서의 가스발생을 억제하여 스웰링을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 수명 특성과 용량 특성도 우수하게 개선할 수 있다. 상기 유기 설펜계 화합물의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 6 중량%이다.

<54> 상기 아니솔계 화합물은 하기 화학식 4의 화합물로 나타내어진다:

<55> [화학식 4]

<56>



- <57> 상기 식에서 R_4 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고, X는 할로젠이고, m과 n은 1 내지 5의 정수이고 $m+n$ 은 6 이하이다.
- <58> 상기 화학식 4의 화합물은 고온에서 음극에서의 가스발생을 억제할 수 있어 스웰링 현상을 방지할 수 있다. 상기 화학식 4의 화합물의 구체적인 예로는 3-플루오로아니솔, 3-클로로아니솔, 3-브로모아니솔, 4-플루오로아니솔, 4-클로로아니솔, 4-브로모아니솔, 2,4-디플루오로아니솔, 3,5-디플루오로아니솔, 3-클로로-5-플루오로아니솔 등이 있다. 상기 화학식 2의 화합물의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 6 중량%이다.
- <59> 이외에도 전지의 스웰링을 억제할 수 있는 첨가제로는 프로판설통(propane sultone), 비스페놀, 디메틸퓨란, 1,3-프로판디올 사이클릭 설페이트, N-아세틸카프로락탐(N-acetylcaprolactam) 등이 있으며 이에 한정되는 것은 아니다. 이들 화합물의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 6 중량%이다.
- <60> 본 발명의 리튬 이차 전지의 전해질은 통상 $-20 \sim 60$ 의 온도 범위에서 안정하여 4V의 전압에서도 안정적인 특성을 유지한다. 본 발명의 전해질은 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지 등 모든 리튬 이차 전지에 적용될 수 있다.
- <61> 본 발명에서 리튬 이차 전지의 양극 재료로는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질, 리튬이온과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 황계 화합물이 사용될 수 있다. 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질의 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , 또는 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y < 1$, M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속),

LiFeO_2 , V_2O_5 , TiS_2 , MoS_2 와 같은 금속 산화물 또는 칼코게나이드 화합물이 있다. 상기 리튬이온과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질로는 실리콘(Si), 이산화 주석(SnO_2), 티타늄 나이트레이트 등이 있다. 상기 황계 화합물은 리튬-설퍼 전지의 양극 활물질로서 황 원소, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 캐슬라이트(catholyte)에 용해된 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50 , $n \geq 2$) 등이 있다.

<62> 리튬 이차 전지의 음극 재료로는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질, 리튬 금속, 또는 리튬 합금 등이 사용될 수 있으며, 상기 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소 또는 탄소 복합체 등이 사용될 수 있다. 결정질 탄소로는 천연흑연과 메조카본섬유(mesocarbon fiber: MCF), 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbeads, MCMB) 등과 같은 인조흑연이 있으며, 비정질 탄소로는 비정질계 탄소 물질로는 핏치(pitch)를 약 1000°C 에서 열처리하여 얻는 소프트 카본과 고분자 수지를 탄화시켜서 얻는 하드 카본이 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 본 발명의 리튬 이차 전지의 음극 재료로 흑연을 사용하더라도 전지 특성이 열화되지 않는다. 따라서 전지의 음극 재료로 흑연을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 천연흑연을 사용할 수 있다. 천연흑연 사용시 다른 탄소재료를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하며, 이때 천연흑연의 함량은 1 내지 100 중량%이다.

<63> 상기 활물질을 포함하는 슬러리를 적당한 두께와 길이로 박판의 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 본 발명의 비수성 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 세퍼레

이터, 폴리프로필렌 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터 또는 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터를 사용할 수 있다.

<64> 본 발명의 리튬 이차 전지를 충방전한 후 해체하여 전해질을 40℃에서 분당 15℃ 상승 조건하에서 가스크로마토그래피-질량분석(GC-MS)시 약 14분에서 카보네이트 첨가제의 피크를 보인다.

<65> 본 발명의 리튬 이차 전지는 각종 전자제품의 전원으로 사용될 수 있다. 예를 들어 휴대용 전화기, 휴대폰, 게임기, 휴대용 텔레비전, 노트북 컴퓨터, 계산기 등에 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

<66> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<67> 실시예 및 비교예

<68> (실시예 1)

<69> 감마-부티로락톤/에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(GBL/EC/EMC/DMC/FB)이 10/3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF₆를 첨가하고, 카보네이트 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트를 전해질에 대하여 2 중량% 첨가하여 전해질을 제조하였다.

<70> 양극 활물질인 LiCoO₂(평균입경: 10 μ m), 도전제(수퍼 P) 및 바인더(PVDF)를 94:3:3의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알

루미늄 호일 위에 도포하고 건조한 후 롤프레스로 압연하여 폭 4.9cm이고 두께가 147 μ m인 양극 극판을 제조하였다. 음극 활물질인 인조흑연(PHS), 옥살산 및 바인더(PVDF)를 89.8:0.2:10의 중량비로 NMP에 녹여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 구리 집전체에 도포하고 건조한 후 롤프레스로 압연하여 폭 5.1cm이고 두께가 178 μ m인 음극 극판을 제조하였다. 상기 양극 극판 및 음극 극판의 사이에 폴리에틸렌(PE) 다공성 필름(폭: 5.35cm, 두께: 18 μ m)으로 만든 세퍼레이터를 삽입하고 권취, 압축하여 파우치 케이스에 넣은 다음, 상기 전해질 2.3g을 주입하여 660mAh 파우치형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<71> (실시예 2)

<72> 감마-부티로락톤/에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(GBL/EC/EMC/DMC/FB)이 10/3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF₆를 첨가하고, 카보네이트 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트 2 중량%와 비닐 설펜 0.25 중량%를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<73> (실시예 3)

<74> 감마-부티로락톤/에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(GBL/EC/EMC/DMC/FB)이 10/3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF₆를 첨가하고, 카보네이트 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트 1 중량%와 비닐 설펜 0.25 중량%를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<75> (실시예 4)

<76> 감마-부티로락톤/에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(GBL/EC/EMC/DMC/FB)이 10/3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하고, 카보네이트 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트 1 중량%와 3-클로로아니솔 2 중량%를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<77> (실시예 5)

<78> 감마-부티로락톤/에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(GBL/EC/EMC/DMC/FB)이 10/3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하고, 카보네이트 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트 1 중량%, 비닐 설펜 0.25 중량% 및 3-클로로아니솔 2 중량%를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<79> (실시예 6)

<80> 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(EC/EMC/DMC/FB)이 30/50/10/10로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하고, 카보네이트 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트 5 중량%를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<81> (실시예 7)

<82> 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(EC/EMC/DMC/FB)이 30/50/10/10로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하고

, 카보네이트 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트 5 중량% 및 비닐설폰 0.75 중량%를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<83> (비교예 1)

<84> 감마-부티로락톤/에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(GBL/EC/EMC/DMC/FB)이 10/3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<85> (비교예 2)

<86> 감마-부티로락톤/에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(GBL/EC/EMC/DMC/FB)이 10/3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하고, 카보네이트 첨가제로 비닐렌 카보네이트 2 중량%를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<87> (비교예 3)

<88> 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(EC/EMC/DMC/FB)이 30/50/10/10로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<89> (비교예 4)

- <90> 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠 (EC/EMC/DMC/FB)이 30/50/10/10로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하고 비닐렌카보네이트 5 중량%를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- <91> (비교예 5)
- <92> 감마-부티로락톤/에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(GBL/EC/EMC/DMC/FB)이 10/3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하고, 카보네이트 첨가제로 비닐 설폰 0.25 중량%를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- <93> 상기 실시예 1 및 비교예 1 및 2의 리튬 이차 전지에 대하여 25℃에서 정전류-정전압(CC-CV) 조건하에서 0.5C, 20mA cut-off의 전류, 4.2V의 충전 전압으로 충전한 후, 정전류 조건하에서 0.2C에서 2.75V까지 방전하여 방전특성을 평가하였다. 1회 충방전 결과를 도 2에 도시하였다. 도 2에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 1의 방전용량이 비교예 1과 2에 비하여 높게 나타났다.
- <94> 상기 실시예 2 및 비교예 1 및 2의 리튬 이차 전지에 대하여 정전류-정전압(CC-CV) 조건하에서 1C에서 20mA cut-off의 전류, 4.2V의 충전 전압으로 충전한 후, 정전류 조건하에서 1C에서 2.75V까지 방전하였다. 상기 충방전을 50회 반복하여 수명특성을 평가하여 그 결과를 도 3에 도시하였다. 도 3에서 보는 바와 같이 카보네이트 첨가제를 첨가하지 않은 비교예 1의 경우에는 수명이 급격히 저하되었으나 카보네이트 첨가제를 넣은 비교예 2와 실시예 2의 경우에는 수명특성이 우수한 것으로 나타났다.

<95> 상기 실시예 및 비교예의 전지에 대하여 고온 스웰링을 평가하기 위하여 실시예 1, 2, 3, 6, 7 및 비교예 3, 4의 전지를 4.2V 충전 후 90℃의 고온 챔버에 4시간 방치한 다음 전지 두께 변화를 측정하여 하기 표 1에 기재하였다. 표 1에서의 데이터는 고온 방치 전의 전지 두께를 100%로 하였을 경우의 변화율을 보인 것이며, 10개의 테스트 셀로 실험하여 평균치를 기재하였다.

<96> 【표 1】

| | 첨가제 | 초기두께 (mm) | 고온방치 후 두께 (mm) | 두께 변화율 |
|-------|----------------------------|--------------|-------------------|--------|
| 실시예 1 | FEC(2 중량%) | 4.15 | 4.82 | 116% |
| 실시예 2 | FEC(2 중량%) VS(0.25 중량%) | 4.15 | 4.45 | 107% |
| 실시예 3 | FEC(1 중량%) VS(0.25 중량%) | 4.15 | 4.29 | 103% |
| 실시예 6 | FEC(5 중량%) | 4.15 | 12.81 | 309% |
| 실시예 7 | FEC(5 중량%) VS(0.75 중량%) | 4.15 | 5.22 | 126% |
| 비교예 3 | - | 4.15 | 5.25 | 127% |
| 비교예 4 | VC(5 중량%) | 4.15 | 13.45 | 324% |

<97> 주) FEC: 플루오로에틸렌 카보네이트

<98> VS: 비닐설폰

<99> VC: 비닐렌 카보네이트

<100> 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 2, 3 및 7의 경우 고온 스웰링 특성이 다른 첨가제를 첨가한 경우보다 가스 발생으로 인한 두께 변화율이 적은 것으로 나타났다. 또한 플루오로에틸렌 카보네이트와 비닐 설폰이 함께 사용될 경우 플루오로에틸렌 카보네이트만을 사용할 경우에 비하여 스웰링 특성이 우수함을 알 수 있다.

<101> 실시예 2 및 비교예 5의 리튬 이차 전지에 대하여 정전류-정전압(CC-CV) 조건하에서 0.5C(20mA cut-off)의 전류, 4.2V의 충전 전압으로 충전한 후, 정전류 조건하에서

0.2C, 0.5C, 1C 및 2C에서 2.75V까지 방전하였다. 그 결과를 도 4에 도시하였다. 도 4에서 보는 바와 같이 플루오로에틸렌 카보네이트와 비닐 설펜을 첨가한 실시예 2의 방전 용량 특성이 비닐 설펜 만을 첨가한 비교예 5에 비하여 우수한 것으로 나타났다. 이로 부터 플루오로에틸렌 카보네이트와 비닐 설펜이 함께 사용될 경우 비닐 설펜만을 사용할 경우에 비하여 용량 특성도 우수함을 알 수 있다.

<102> (실시예 8)

<103> 감마-부티로락톤/에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠(GBL/EC/EMC/DMC/FB)이 10/3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하고, 카보네이트 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트를 전해질에 대하여 5 중량% 첨가하여 전해질을 제조하였다.

<104> 양극 활물질인 LiCoO_2 (평균입경: $10\mu\text{m}$), 도전제(수퍼 P) 및 바인더(SBR; 스티렌-부타디엔 고무)를 94:3:3의 중량비로 물에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 호일 위에 도포하고 건조한 후 롤프레스로 압연하여 폭 4.9cm이고 두께가 $147\mu\text{m}$ 인 양극 극판을 제조하였다. 음극 활물질인 유사 인조 흑연(quasi-artificial graphite; C1S), 옥살산 및 바인더(SBR; 스티렌-부타디엔 고무)를 89.8:0.2:10의 중량비로 물에 녹여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 구리 집전체에 도포하고 건조한 후 롤프레스로 압연하여 폭 5.1cm이고 두께가 $178\mu\text{m}$ 인 음극 극판을 제조하였다. 상기 양극 극판 및 음극 극판의 사이에 폴리에틸렌(PE) 다공성 필름(폭: 5.35cm, 두께: $18\mu\text{m}$)으로 만든 세퍼레이터를 삽입하고 권취, 압축하여 파우치 케이스에 넣은 다음, 상기 전해질 2.3g을 주입하여 750mAh 파우치형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<105> (실시예 9)

- <106> 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠 (EC/EMC/DMC/FB)이 30/50/10/10로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하고, 카보네이트 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트를 전해질에 대하여 5 중량% 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- <107> (비교예 6)
- <108> 감마-부티로락톤/에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠 (GBL/EC/EMC/DMC/FB)이 10/3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- <109> (비교예 7)
- <110> 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠 (EC/EMC/DMC/FB)이 30/50/10/10로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- <111> 상기 실시예 8, 9 및 비교예 6, 7의 리튬 이차 전지에 대하여 정전류-정전압 (CC-CV) 조건하에서 1C에서(75mA cut-off)의 전류, 4.2V의 충전 전압으로 충전한 후, 정전류 조건하에서 1C에서 2.75V까지 방전하였다. 상기 충방전을 반복하여 수명특성을 평가하여 그 결과를 도 5에 도시하였다. 도 5에서 대각선 실선은 70% 수명 유지선이다. 도 5에서 보는 바와 같이 카보네이트 첨가제를 첨가하지 않은 비교예 6, 7의 경우에는

수명이 급격히 저하되었으나 카보네이트 첨가제를 넣은 실시예 8, 9의 경우에는 500회에
서도 수명특성이 우수하게 유지되었다.

<112> (실시예 10~13)

<113> 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠
(EC/EMC/DMC/FB)이 30/50/10/10로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하고
, 카보네이트 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트를 전해질에 대하여 1, 2, 3 및 5 중
량% 첨가하여 전해질을 제조하였다.

<114> 양극 활물질인 LiCoO_2 (평균입경: $10\mu\text{m}$), 도전제(수퍼 P) 및 바인더(SBR; 스티렌-부
타디엔 고무)를 94:3:3의 중량비로 물에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를
알루미늄 호일 위에 도포하고 건조한 후 롤프레스로 압연하여 폭 4.9cm이고 두께가 $147\mu\text{m}$
인 양극 극판을 제조하였다. 음극 활물질로 천연흑연(DAG10):유사 천연흑연
(quasi-natural graphite; C1S), 옥살산 및 바인더(SBR(스티렌-부타디엔 고무)와 CMC(카
르복시 메틸 셀룰로오스의 혼합물)를 89.8:0.2:10의 중량비로 물에 녹여 슬러리를 제조
하고, 이 슬러리를 구리 집전체에 도포하고 건조한 후 롤프레스로 압연하여 폭 5.1cm이
고 두께가 $178\mu\text{m}$ 인 음극 극판을 제조하였다. 상기 양극 극판 및 음극 극판의 사이에 폴
리에틸렌(PE) 다공성 필름(폭: 5.35cm, 두께: $18\mu\text{m}$)으로 만든 세퍼레이터를 삽입하고 권
취, 압축하여 파우치 케이스에 넣은 다음, 상기 전해질 2.3g을 주입하여 실시예 10~13
의 800mAh 파우치형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<115> (비교예 8~11)

- <116> 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/플루오로벤젠
(EC/EMC/DMC/FB)이 30/50/10/10로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하고
카보네이트 첨가제로 비닐렌 카보네이트를 전해질에 대하여 2 중량% 첨가하여 전해질을
제조한 것을 제외하고 상기 실시예 10과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- <117> (비교예 12)
- <118> 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트/플루오로벤젠/프로필렌 카보네이트
(EC/EMC/FB/PC)이 30/50/10/10로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.15M의 LiPF_6 를 첨가하여
카보네이트 첨가제로 비닐렌 카보네이트를 전해질에 대하여 2 중량% 첨가하여 전해질을
제조한 것을 제외하고 상기 실시예 10과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- <119> 상기 실시예 10~13 및 비교예 8~11의 리튬 이차 전지에 대하여 -20°C 의 온도에서
정전류-정전압(CC-CV) 조건하에서 0.5C(80mA cut-off)로 4.2V의 종지전압까지 충전한 후
, 정전류 조건하에서 0.5C에서 3V까지 방전하였다. 그 결과를 도 6에 도시하였다. 도
6에서 보는 바와 같이 본 발명의 플루오로에틸렌 카보네이트를 함유한 전해질을 사용한
실시예 10~13의 리튬 이차 전지의 저온에서의 방전특성이 비닐렌 카보네이트를 함유한
전해질을 사용한 비교예 8~11에 비하여 우수한 것으로 나타났다.
- <120> 상기 실시예 10~13 및 비교예 8~11의 리튬 이차 전지에 대하여 C-rate에 따른 용
량 특성을 측정하였다. 정전류-정전압(CC-CV) 조건하에서 0.5C(80mA cut-off) 4.2V의
충전 전압으로 충전한 후, 정전류 조건하에서 0.2C, 0.5C, 1C 및 2C에서 3V까지 방전하
였다. 그 결과를 도 7a 및 7b에 도시하였다. 도 7a 및 7b에서 보는 바와 같이 본 발명
의 플루오로에틸렌 카보네이트를 함유한 전해질을 사용한 실시예 10~13의 리튬 이차 전

지의 저온에서의 C-rate에 따른 방전특성이 비닐렌 카보네이트를 함유한 전해질을 사용한 비교예 8~11에 비하여 우수한 것으로 나타났다.

<121> 상기 실시예 13 및 비교예 9 및 12의 리튬 이차 전지에 대하여 정전류-정전압(CC-CV) 조건하에서 1C에서 80mA cut-off의 전류, 4.2V의 충전 전압으로 충전한 후, 정전류 조건하에서 1C에서 3V까지 방전하였다. 상기 충방전을 반복하여 수명특성을 평가하여 그 결과를 도 8에 도시하였다. 도 8에서 보는 바와 같이 비닐렌 카보네이트를 첨가한 비교예 9과 비교예 12는 약 170 사이클에서 수명특성이 저하되었으나 실시예 13의 전지는 300회에서도 수명특성이 우수하게 유지되었다.

<122> 상기 실시예 1 내지 3의 전지를 충방전을 실시한 후 전지를 해체하여 음극에 존재하는 물질을 건조하여 파우더를 얻었다. 이 파우더를 시료로 구리 타겟을 이용하여 0.02도/초의 스캔속도로 XRD 분석을 실시하였다. detector의 해상도는 0.037도였다. X-ray 조사는 CuK α 를 이용하였다. XRD 분석 결과 흑연의 피크는 20 내지 25도에 존재하였다.

<123> 실시예 1의 전지를 충방전을 실시한 후 해체하여 전해질을 40℃에서 분당 15℃ 상승 조건하에서 가스크로마토그래피-질량분석(GC-MS)시 약 14분에서 플루오로에틸렌 카보네이트 첨가제의 피크를 보였다.

【발명의 효과】

<124> 본 발명의 전해질에 첨가된 화합물 첨가제는 초기 충전시 카보네이트계 유기 용매보다 먼저 분해되어 음극 표면에 피막을 형성함으로써 카보네이트계 유기 용매가 분해되는 것을 억제한다. 따라서 본 발명의 전해질이 적용된 리튬 이차 전지는 초기 충전시

카보네이트계 유기 용매의 분해로 인한 가스의 발생을 억제하여 전지의 내압을 감소시키고, 전지의 용량, 수명 및 저온 특성을 향상시킨다.

<125> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

리튬염; 고비점 유기 용매; 및 할로젠, 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 가지는 카보네이트 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질.

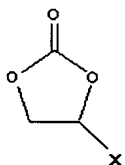
【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 카보네이트 첨가제는 환형 카보네이트인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 카보네이트 첨가제는 하기 화학식 1의 카보네이트인 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 1]



상기 식에서 X는 할로젠, 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군에서 선택됨.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 카보네이트 첨가제는 플루오로에틸렌 카보네이트인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 카보네이트 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~10 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 카보네이트 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~5 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 리튬염은 0.6 내지 2.0M의 농도로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 고비점 유기 용매는 100℃ 이상의 비점을 가지는 용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 고비점 유기 용매는 150℃ 이상의 비점을 가지는 용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 고비점 유기 용매는 200℃ 이상의 비점을 가지는 용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 고비점 유기 용매는 감마-부티로락톤, 에틸렌 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 산 무수물, N-메틸 피롤리돈, N-메틸아세트아미드, N-메틸 포름아미드, 아세토니트릴, 디메틸 포름아미드, 설포란, 디메틸 설폭사이드, 디메틸 설파이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 13】

제1항에 있어서, 상기 전해질은 저비점 카보네이트계 유기 용매를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

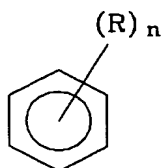
【청구항 14】

제13항에 있어서, 상기 저비점 카보네이트계 유기 용매는 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 15】

제1항에 있어서, 상기 전해질은 하기 화학식 2의 방향족 탄화수소계 유기 용매를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 2]



상기 식에서 R은 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 n은 0 내지 6의 정수임.

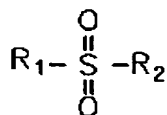
【청구항 16】

제15항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 17】

제1항에 있어서, 상기 전해질은 하기 화학식 3의 유기 설폰계 화합물을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 3]



상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 사이클로 알킬기이거나 또는 R₁ 및 R₂가 함께 고리를 형성함.

【청구항 18】

제1항에 있어서, 상기 R₁ 및 R₂는 C₁~C₄의 알킬기, C₂~C₄의 알케닐기, C₆~C₁₄의 아릴기 또는 C₃~C₆의 사이클로 알킬기인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 19】

제1항에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 중 어느 하나는 비닐기를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 20】

제17항에 있어서, 상기 유기 설펜계 화합물은 비닐 설펜, 메틸비닐 설펜, 에틸비닐 설펜, 페닐 비닐설펜, 클로로페닐비닐설펜, 플루오로페닐비닐설펜, 테트라메틸렌 설펜, 부타디엔 설펜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 21】

제17항에 있어서, 상기 유기 설펜계 화합물의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.01 내지 10 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.

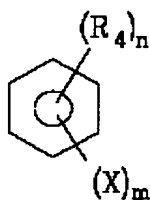
【청구항 22】

제21항에 있어서, 상기 유기 설펜계 화합물의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.01 내지 6 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 23】

제1항에 있어서, 상기 전해질은 하기 화학식 4의 화합물을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 4]



상기 식에서 R_4 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고, X 는 할로젠이고, m 과 n 은 1 내지 5의 정수이고 $m+n$ 은 6 이하임.

【청구항 24】

제23항에 있어서, 상기 화학식 4의 화합물은 3-플루오로아니솔, 3-클로로아니솔, 3-브로모아니솔, 4-플루오로아니솔, 4-클로로아니솔, 4-브로모아니솔, 2,4-디플루오로아니솔, 3,5-디플루오로아니솔, 3-클로로-5-플루오로아니솔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 25】

제23항에 있어서, 상기 화학식 4의 화합물의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.01 내지 10 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 26】

제25항에 있어서, 상기 화학식 4의 화합물의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.01 내지 6 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 27】

제1항에 있어서, 상기 전해질은 전지의 스웰링을 억제할 수 있는 첨가제를 더 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질.

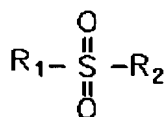
【청구항 28】

제27항에 있어서, 상기 스웰링을 억제할 수 있는 첨가제는 프로판설통(propane sultone), 비스페놀, 디메틸퓨란, 1,3-프로판디올 사이클릭 설페이트, N-아세틸카프로락탐(N-acetylcaprolactam), 유기 설펜계 화합물 및 아니솔계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 29】

리튬염; 고비점 유기 용매; 할로젠, 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 가지는 카보네이트 첨가제 및 하기 화학식 3의 유기 설펜계 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 3]



상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 사이클로 알킬기이거나 또는 R₁ 및 R₂가 함께 고리를 형성함.

【청구항 30】

제29항에 있어서, 상기 R₁ 및 R₂는 C₁~C₄의 알킬기, C₂~C₄의 알케닐기, C₆~C₁₄의 아릴기 또는 C₃~C₆의 사이클로 알킬기인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 31】

제29항에 있어서, 상기 R₁ 및 R₂중 어느 하나는 비닐기를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 32】

제29항에 있어서, 상기 유기 설펜계 화합물은 비닐 설펜, 메틸비닐 설펜, 에틸비닐 설펜, 페닐 비닐설펜, 클로로페닐비닐설펜, 플루오로페닐비닐설펜, 테트라메틸렌 설펜, 부타디엔 설펜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

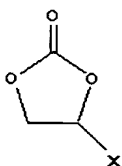
【청구항 33】

제29항에 있어서, 상기 카보네이트 첨가제는 환형 카보네이트인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 34】

제29항에 있어서, 상기 카보네이트 첨가제는 하기 화학식 1의 카보네이트인 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 1]



상기 식에서 X는 할로젠, 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군에서 선택됨.

【청구항 35】

제29항에 있어서, 상기 카보네이트 첨가제는 플루오로에틸렌 카보네이트인 리튬 이차 전지용 전해질.

**【청구항 36】**

제29항에 있어서, 상기 카보네이트 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~10 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 37】

제36항에 있어서, 상기 카보네이트 첨가제는 전해질 총량에 대하여 0.01~5 중량%로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 38】

리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질, 리튬이온과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질 또는 황계 화합물을 양극 활물질로 포함하는 양극;

리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질, 리튬 금속, 또는 리튬 합금을 음극 활물질로 포함하는 음극;

제1항 내지 제37항중 어느 하나의 항에 따른 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

【청구항 39】

제38항에 있어서, 상기 양극 활물질은 리튬-니켈계 산화물 또는 리튬-니켈-망간계 산화물인 리튬 이차 전지.

【청구항 40】

제38항에 있어서, 상기 음극 활물질은 흑연인 리튬 이차 전지.

【청구항 41】

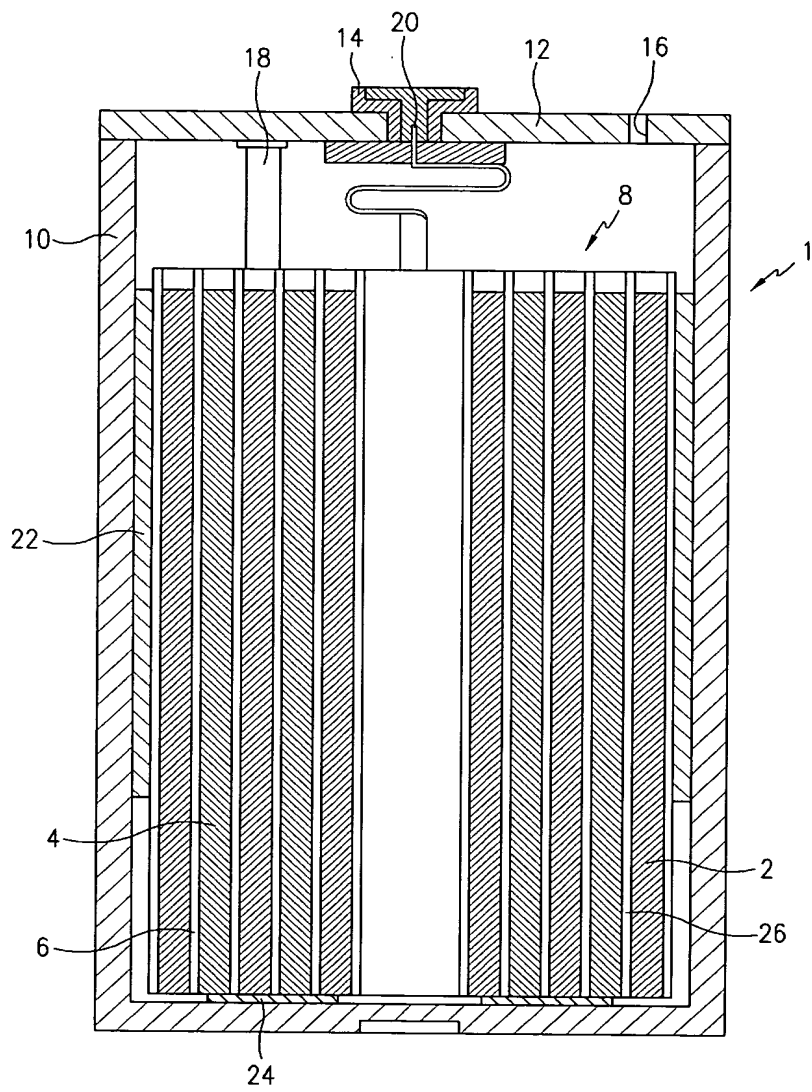
제40항에 있어서, 상기 흑연은 천연 흑연을 1 내지 100%로 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 42】

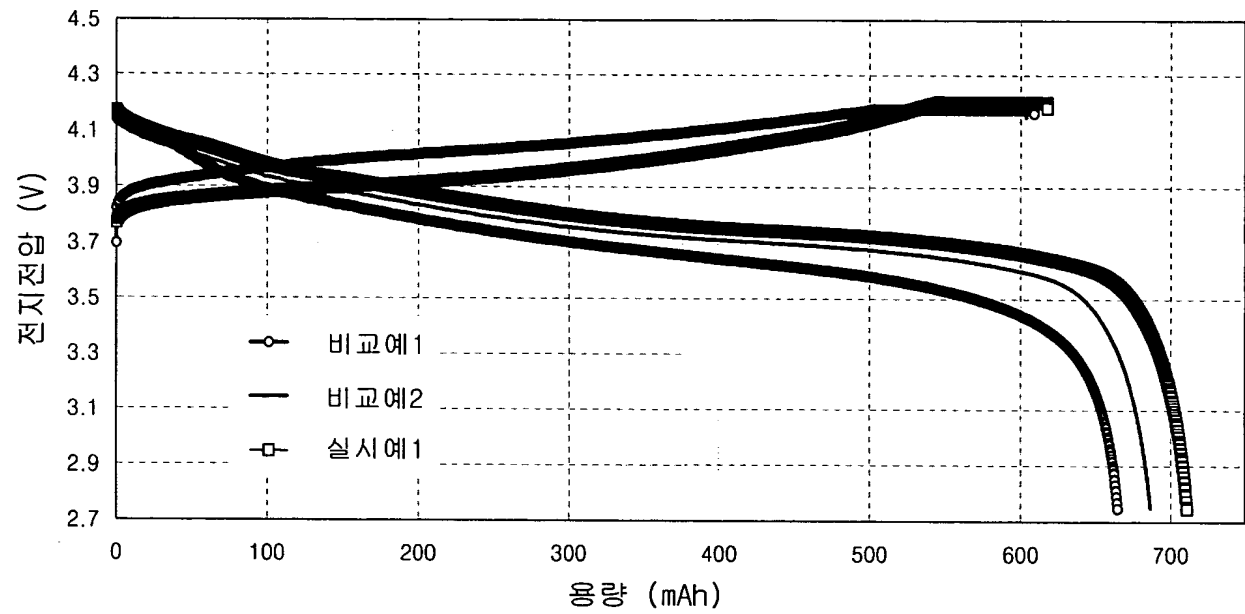
제38항에 있어서, 상기 리튬 이차 전지가 리튬 이온 전지 또는 리튬 폴리머 전지인 리튬 이차 전지.

【도면】

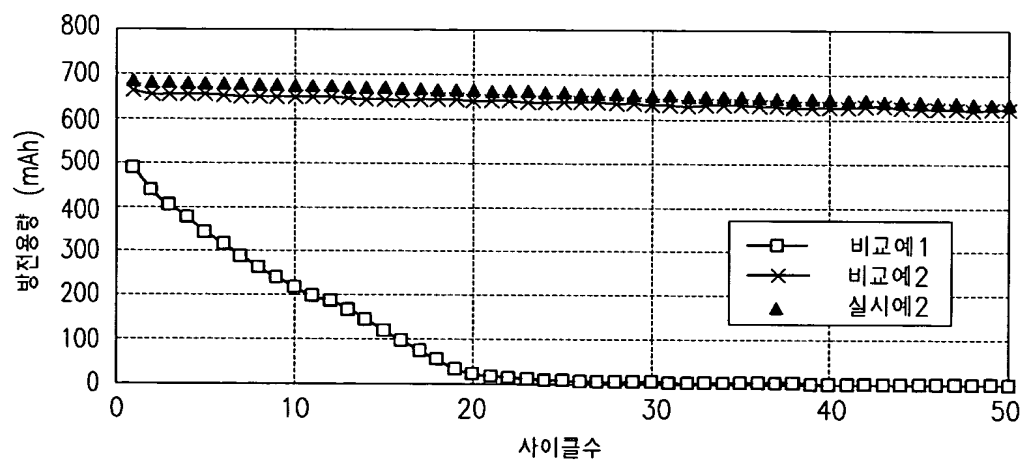
【도 1】



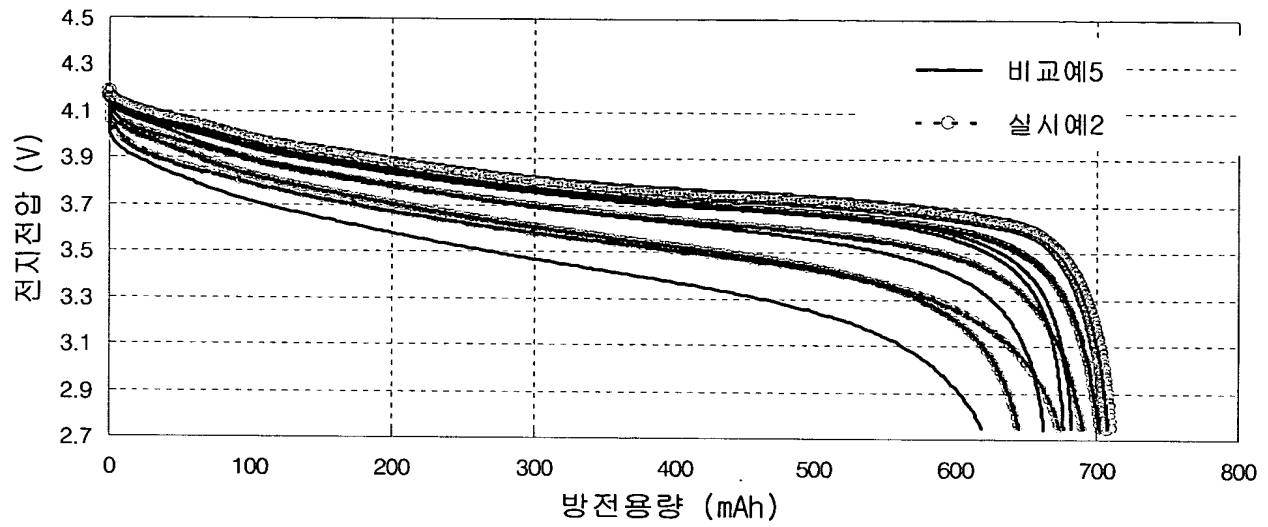
【도 2】



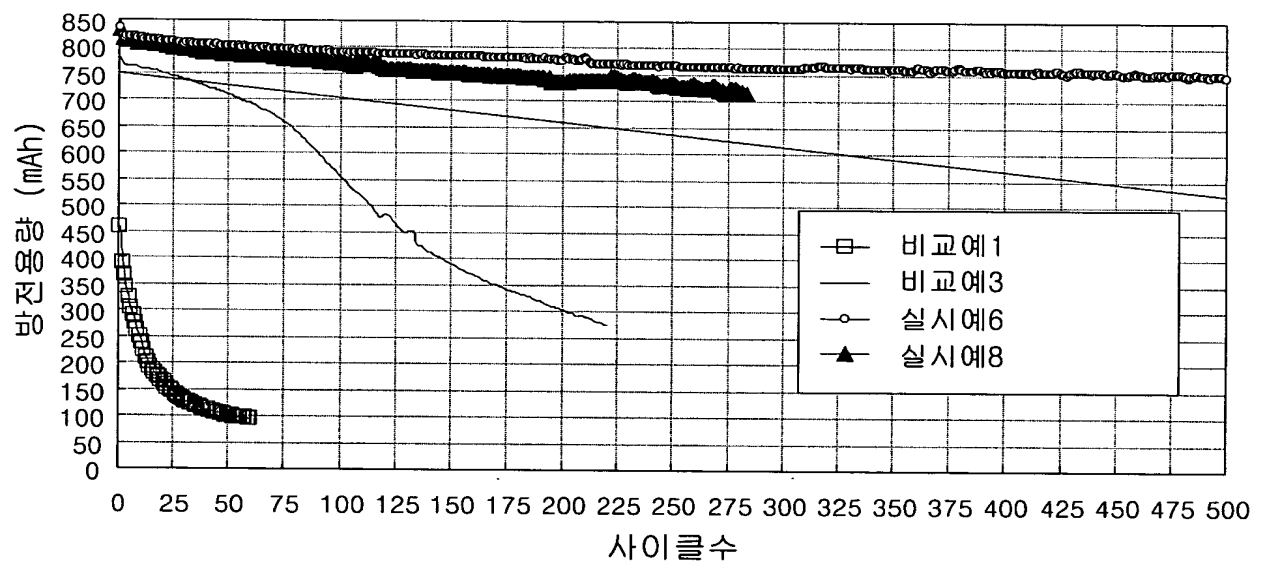
【도 3】



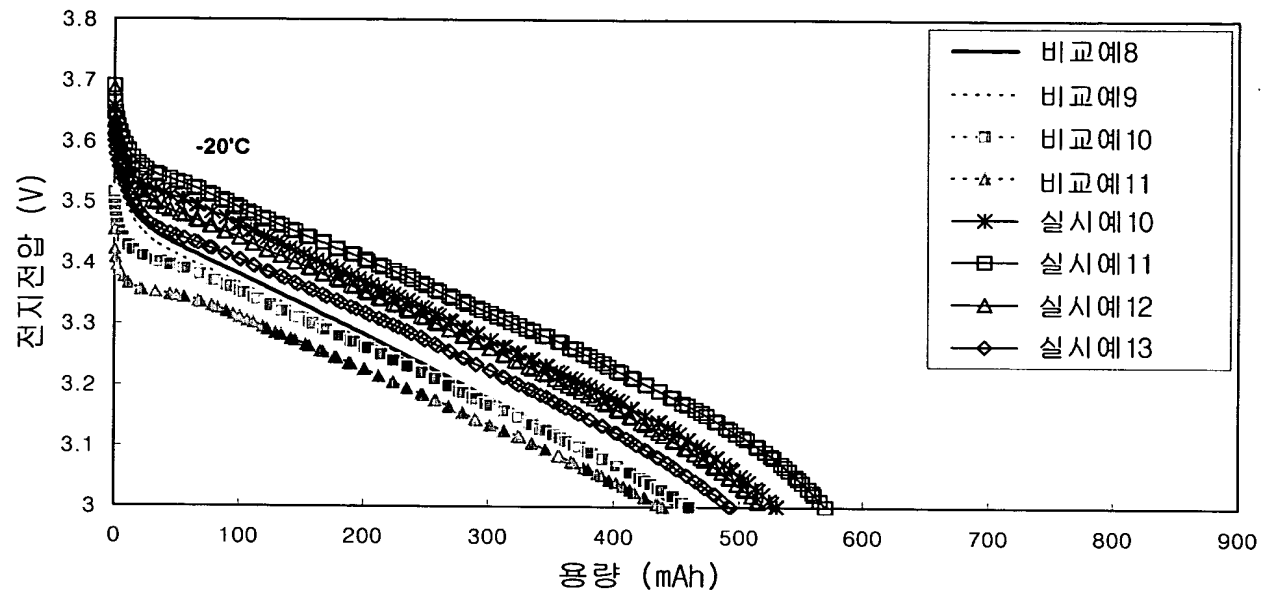
【도 4】



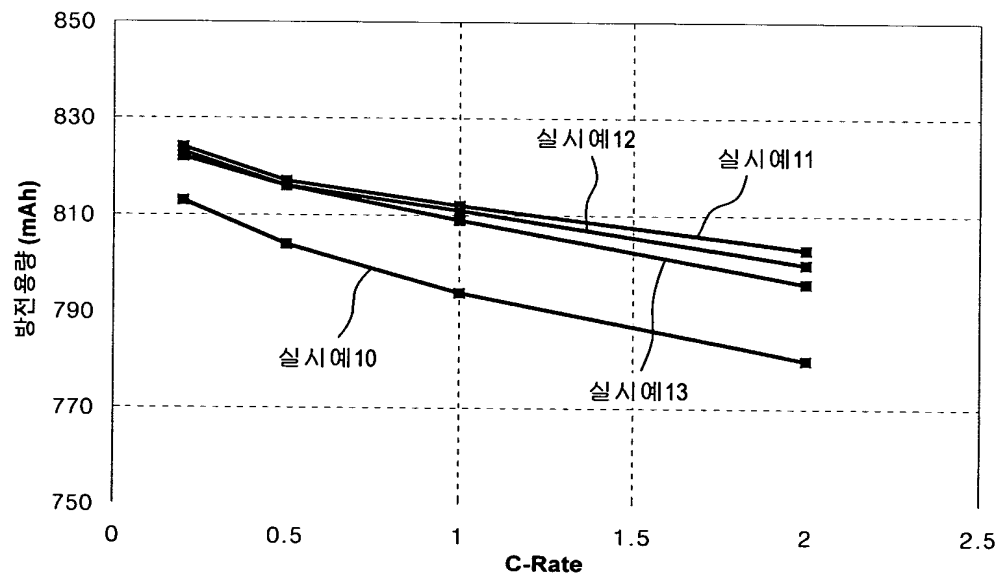
【도 5】



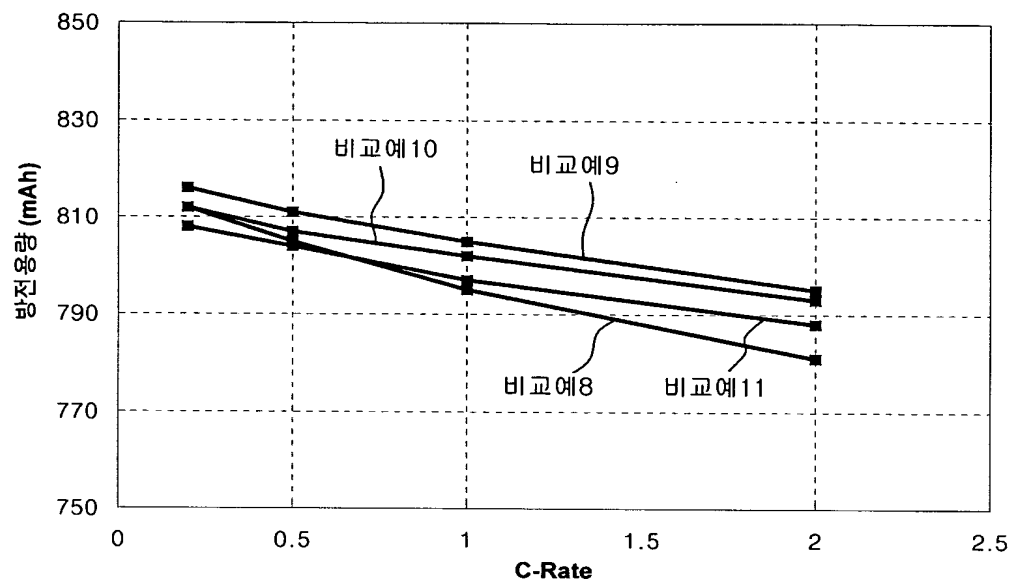
【도 6】



【도 7a】



【도 7b】



【도 8】

